

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-241087

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl. C10M169/06
// (C10M169/06
C10M117:00
C10M135:18
C10M133:04
C10M129:10
C10M129:52)
C10N 10:02
C10N 20:00
C10N 30:06
C10N 30:10
C10N 40:02
C10N 50:10

(21)Application number : 10-362212

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 21.12.1998

(72)Inventor : KITA TAKEKATSU
SUGIMOTO HIDEYOSHI

(30)Priority

Priority number : 09352706 Priority date : 22.12.1997 Priority country : JP

(54) GREASE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a grease compsn. which has a long oxidation life and a long persistent lubricating properties by compounding a base oil with specified amts. of a thickening agent, an antioxidant such as a dithiocarbamate, amine, or phenol antioxidant, and lithium terephthalate.

SOLUTION: This compsn. is prepd. by compounding a base oil comprising a purified mineral oil or a synthetic oil and having a CA of 1% or lower, a sulfur content of 200 ppm or lower, and a viscosity at 40° C of 5-500 cSt with 2-40 wt.% thickening agent, 0.1-10 wt.% at least two antioxidants selected from among dithiocarbamate, amine, and phenol antioxidants, and 0.3-21 wt.% lithium terephthalate. An example of the thickening agent is a metal soap obtd. by saponifying a 12-24C fatty acid (e.g. stearic acid), a monohydroxycarboxylic acid (e.g. 12-hydroxystearic acid), or a dibasic acid (e.g. azelaic acid) with an alkali or alkaline earth metal hydroxide.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-241087

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl.⁵
C 1 0 M 169/06
// (C 1 0 M 169/06
117: 00
135: 18
133: 04

識別記号

F I
C 1 0 M 169/06

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-362212

(22) 出願日 平成10年(1998)12月21日

(31) 優先権主張番号 特願平9-352706

(32) 優先日 平 9 (1997)12月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 喜多 武勝

千葉県市原市姉崎海岸24番地4

(72) 発明者 杉本 秀可

千葉県市原市姉崎海岸24番地4

(74) 代理人 弁理士 東平 正道 (外1名)

(54) 【発明の名称】 グリース組成物

(57) 【要約】

【課題】 滴点が高く、しかも酸化寿命に優れたグリース組成物を提供する。

【解決手段】 基油に、増ちょう剤、酸化防止剤およびテレフタル酸リチウム塩を配合してなるグリース組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基油に、増ちょう剤、酸化防止剤及びテレフタル酸リチウム塩を配合してなるグリース組成物。

【請求項 2】 増ちょう剤 2～40 重量%、酸化防止剤 0.1～10 重量%、テレフタル酸リチウム塩 0.3～21 重量%を配合してなる請求項 1 記載のグリース組成物。

【請求項 3】 前記基油の %C A が 1%以下である請求項 1 または請求項 2 に記載のグリース組成物。

【請求項 4】 前記基油に含まれる硫黄分が 20 p p m 以下である請求項 1 ないし請求項 7 のいずれかに記載のグリース組成物。

【請求項 5】 酸化防止剤が、ジチオカルバメート系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤およびフェノール系酸化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載のグリース組成物。

【請求項 6】 酸化防止剤が、ジチオカルバメート系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤またはフェノール系酸化防止剤の少なくとも 2 つの系から選ばれる少なくとも二種の酸化防止剤を組合せたものである請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載のグリース組成物。

【請求項 7】 酸化防止剤が、ジチオカルバメート系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種およびアミン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種を組合せたものからなる請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載のグリース組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はグリース組成物に関し、詳しくは滴点が高く、酸化寿命が長いグリース組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 グリースは、自動車、電気機器、建設機械、工作機械等の各種機械に広く使われているが、年々機械の小型化、高出力化、軽量化、保守簡略化が求められ、グリースの潤滑条件は益々厳しい状況となっている。機械の小型化、高出力化は同一出力でも寸法形状が小さくなることを意味するが、寸法形状が小さくなると、機械表面から放出される熱量が低下するため潤滑部分の温度上昇を招く。また軽量化は非金属のような熱を伝えにくい材料が用いられることになり、益々温度上昇を助長する結果となる。また、保守の簡略化は使用寿命の延長を意味するが、このため酸化寿命の延長とともに潤滑特性の延長が必要となる。このようなことから、滴点が高く、酸化寿命が長く、潤滑特性が長期間維持されるグリースが要望されている。

【0003】 これまで、種々の高滴点グリースが提案されている。例えば特公昭 63-19560 では、ヒドロキシ脂肪酸のリチウム塩と脂肪酸ジカルボン酸のリチウ

ム塩及び金属清浄剤を混合分散させたグリースが開示されているが、昨今の厳しい条件に適合するにはまだ不十分である。一方、潤滑特性の寿命延長の改良も提案されている。例えば、特開昭 54-6002 では、脂肪酸のリチウム石鹸と芳香族カルボン酸リチウム石鹸とを混合したグリース組成物が開示されている。しかし、芳香族カルボン酸リチウム石鹸としては、具体的には安息香酸リチウムであり、これを原料にして得られるグリースは、滴点がまだまだ不十分であり、潤滑特性の寿命も満足できるものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記観点からなされたもので、滴点が高く、酸化寿命が長く、潤滑特性が長期間維持されるグリース組成物を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、基油に、増ちょう剤、ジチオカルバメート系、アミン系又はフェノール系等の酸化防止剤及びテレフタル酸リチウム塩を配合してなるグリース組成物であり、基油 39～97.6 重量%、増ちょう剤 2～40 重量%、酸化防止剤 0.1～10 重量%、テレフタル酸リチウム 0.3～21 重量%からなる。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下に、本発明の実施の形態を説明する。本発明は、基油に、増ちょう剤、酸化防止剤及びテレフタル酸リチウム塩を配合してなるグリース組成物である。ここで、本発明の用いる基油としては、特に制限はなく、従来から公知の鉱油、合成油のいずれも使用可能であり、例えばパラフィン系、中間基系あるいはナフテン系などの鉱油やこれらの鉱油を溶剤精製、水素化精製した精製鉱油、または α -オレフィンなどの炭化水素系合成油、油脂類の他、合成エステル類、合成エーテル等を使用することができる。これらの中でも精製鉱油や合成油が好ましい。より具体的には、基油の %C A が 1%以下、好ましくは、0.5%以下であることが望ましい。また、基油に含まれる硫黄分が 20 p p m 以下、好ましくは 10 p p m 以下であることが望ましい。なお、基油の粘度は、特に制限はないが、通常 40℃で 5～500 c s t、好ましくは 20～400 c s t の中から適宜選択すればよい。

【0007】 次に増ちょう剤としては、特に制限がなく石鹸系、非石鹸系いずれも使用できる。石鹸系としては、脂肪酸をアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属等の金属水酸化物でケン化した金属石鹸が挙げられる。金属としては、ナトリウム、カルシウム、リチウム、アルミニウム等が挙げられ、脂肪酸としては、油脂やそれを加水分解してグリセリンを除いた粗製脂肪酸、ステアリン酸等のモノカルボン酸や、12-ヒドロキシステアリン酸等のモノヒドロキシカルボン酸、アゼライン酸等の

二塩基酸が挙げられる。これらのうち、炭素数12~24の脂肪酸が好適に使用できる。これらは、単独で用いても複合して用いてもよい。

【0008】具体的には、12-ヒドロキシステアリン酸を用いたリチウム石鹸や、12-ヒドロキシステアリン酸とアゼライン酸を用いたリチウム複合石鹸が好適である。この増ちょう剤を配合するに当たっては、基油に脂肪酸と上記金属水酸化物を投入して、基油中でケン化させて配合してもよい。この増ちょう剤は、グリース組成物中通常2~40重量%、好ましくは3~20重量%配合する。増ちょう剤は、ちょう度を付与するためのもので配合量が少なすぎると所望のちょう度が得られず、一方配合量が多すぎるとグリースの潤滑性が低下する。

【0009】本発明では、テレフタル酸リチウムを配合する。ここで、テレフタル酸リチウム塩のリチウム基材としては、テレフタル酸と反応し塩を形成するものであれば特に制限はないが、一般には水酸化リチウムやその1水塩、あるいは炭酸リチウム等を用いることができる。なお、テレフタル酸に対する水酸化リチウム・1水塩の使用量は、テレフタル酸1当量に対し、通常水酸化リチウム・1水塩0.8~1.2当量程度、好ましくは、概ね同一当量（テレフタル酸2重量部に対して水酸化リチウム・1水塩を約1重量部）とすることが好ましい。このテレフタル酸の配合により高滴点のグリースが得られる。

【0010】これらテレフタル酸の配合量は、配合量が少なすぎると酸化寿命が改善されないことがあり、多すぎるとベアリング寿命に悪影響を及ぼすことがある。従って、テレフタル酸リチウム塩の配合量は、グリース組成物中通常0.3~21重量%、好ましくは3~9重量%である。

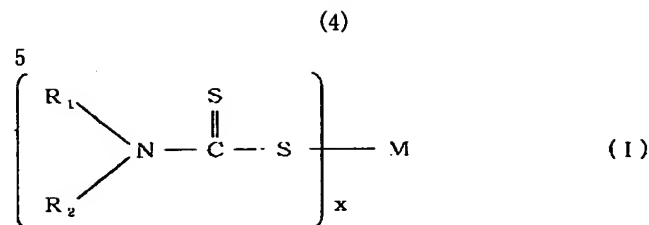
【0011】本発明では、酸化防止剤を配合する。酸化防止剤としては特に制限はなく、例えばアミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤が挙げられる。アミン系酸化防止剤としては、例えばモノオクチルジフェニルアミン；モノニルジフェニルアミンなどのモノアルキルジフェニルアミン系、4,4'-ジブチルジフェニルアミン；4,4'-ジペンチルジフェニルアミン；4,4'-ジヘキシルジフェニルアミン；4,4'-ジヘプチルジフェニルアミン；4,4'-ジオクチルジフェニルアミン；4,4'-ジノニルジフェニルアミンなどのジアルキルジフェニルアミン系、テトラブチルジフェニルアミン；テトラヘキシルジフェニルアミン；テトラオクチルジフェニルアミン；テトラノニルジフェニルアミンなどのポリアルキルジフェニルアミン系、 α -ナフチ

ルアミン；フェニル- α -ナフチルアミン；ブチルフェニル- α -ナフチルアミン；ペンチルフェニル- α -ナフチルアミン；ヘキシルフェニル- α -ナフチルアミン；ヘプチルフェニル- α -ナフチルアミン；オクチルフェニル- α -ナフチルアミン；ノニルフェニル- α -ナフチルアミンなどのナフチルアミン系を挙げることができる。これらのなかでもモノアルキルジフェニルアミン系、ジアルキルジフェニルアミン系、ナフチルアミン系のものが好適である。

【0012】フェノール酸化防止剤としては、例えば4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)；4,4'-ビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)；4,4'-ビス(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)；2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)；2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)；4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)；4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)；2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)；2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)；2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)等のビスフェノール系、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール；2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール；2,4-ジメチル-6-*t*-ブチルフェノール；2,6-ジ-*t*-アミル-*p*-クレゾール等のアルキルフェノール系、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-(*N,N'*-ジメチルアミノメチルフェノール)；4,4'-チオビス(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)；4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)；2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)；ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルベンジル)スルフィド；ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド；*n*-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート；2,2'-チオ〔ジエチル-ビス-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕などを挙げることができる。これらの中で、特にビスフェノール及びアルキルフェノール系のものが好適である。

【0013】金属塩系酸化防止剤としては、例えば、下記式(1)

【化1】

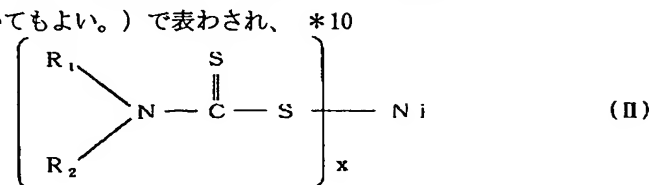


【0014】(式中、MはNi、Zn等の金属であり、xは金属の価数であり、R₁及びR₂はそれぞれ炭素数3～20のアルキル基またはアルケニル基を表し、R₁及びR₂は同一でも異なってもよい。)で表わされ、

*より具体的には、下記式(II)

【0015】

【化2】



【0016】(式中、R₁及びR₂はそれぞれ炭素数3～20のアルキル基またはアルケニル基を表し、R₁及びR₂は同一でも異なってもよい。)で表わされ、さらに具体的にはニッケルジブチルジチオカルバメート、亜鉛ジブチルジチオカルバメート等のカルバメート系酸化防止剤やジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアルキルジチオリン酸ニッケル等のリン酸金属塩系酸化防止剤等が挙げられる。

【0017】これらの中でもアミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、カルバメート系酸化防止剤が好ましい。これらの酸化防止剤は、一種単独または二種以上を混合して用いることができるが、二種以上の酸化防止剤を混合して用いるのが特に好ましい。二種以上の酸化防止剤を組み合わせる場合、その組み合わせには特に制限はないが、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤またはカルバメート系酸化防止剤のそれぞれ

の系から選ばれる酸化防止剤を二種以上組み合わせるのが好ましく、アミン系酸化防止剤とカルバメート系酸化防止剤のそれぞれ系から選ばれる酸化防止剤を併用するのが特に好ましい。

【0018】酸化防止剤の配合量は、通常グリース組成物中0.1～10重量%程度であり、好ましくは0.2～5重量%である。配合量が少なすぎると、所望の酸化防止効果が得られず、多すぎると却って劣化が促進される。本発明では、テレフタル酸リチウム塩と上記酸化防止剤、特に二種以上の酸化防止剤を併用して配合することにより、優れた酸化防止性能を発揮し、酸化寿命が長くなり、潤滑特性が長期間維持される。

【0019】本発明のグリースは、例えば次のようにして製造することができる。まず基油に、増ちょう剤を配合する。増ちょう剤の配合にあたっては、基油に増ちょう剤原料の脂肪酸を混合し、80℃～110℃で水酸化リチウム・1水塩等の金属水酸化物を投入して増ちょう剤を生成せしめて配合してもよい。このように基油に増

ちょう剤を配合したのち、80℃～110℃程度の温度でテレフタル酸と水酸化リチウム・1水塩を投入して190℃～215℃に加熱した後、冷却し、酸化防止剤を投入する。なお、配合の過程で分散剤も添加することができる。

【0020】ここで分散剤としては、例えばアルカリ金属やアルカリ土類金属のスルホネート、サリチレート、フェネートあるいはホスホネートを塩基性、中性を問わず使用することができる。ここでアルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、アルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウム、バリウムが挙げられる。これらのうち、ナトリウム、バリウム又はカルシウムのスルホネートが好ましい。その他の分散剤としては、スルホン酸、コハク酸イミド、該コハク酸イミドをホウ素化合物で処理したホウ素化コハク酸イミド等も好ましく用いることができる。これらは単独で用いても複合して用いてもよい。

【0021】この分散剤は、増ちょう剤を油中に均一分散させたり、あるいはグリースの使用中に生じる油や不溶分を分散させるためのもので、少なすぎると効果が期待できず、多すぎると耐水性が悪化するという問題がある。従って、分散剤の配合量は、グリース組成物中通常0.1～5重量%とする。本発明のグリース組成物には、その他の添加剤を配合することができる。例えば、錆止め剤として、ソルビタンエステル、酸化ワックスやその金属塩、ラノリン酸石鹸などが挙げられ、極圧添加剤として、硫化油脂、硫化鋳油、フォスファイト、アシッドフォスフェート、フォスフェート、ジチオカルバミン酸やその金属塩、ジアルキルジチオフォスフェート金属塩等などが挙げられ、油性剤としては、脂肪酸またはそのエステルが挙げられる。その他、目的に応じて他の添加剤を配合すればよい。その例として染料、香料が挙げられる。これらの配合量は、通常グリース組成物中0.001～10重量%である。なお、分散剤の中に

20

30

40

50

は、清浄剤や防錆剤として利用できるものがある。これら複数の機能を果たす添加剤を適宜組み合わせて使用することもできる。

【0022】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例、比較例における各種性能試験法

(1) ちょう度

JISK-2220に準拠して測定した。

(2) 滴点

JISK-2220に準拠して測定した。

(3) 加速酸化試験

JISK-2220に準拠し、試験温度125℃で測定した。即ち、グリース酸化安定度試験装置を用いて、調製したグリースに銅粉末5重量%を添加し、酸素を0.755MPa封入し、125℃で急激に圧力低下が見られるまでの時間を測定し、これを酸化寿命とした。

*

第1表

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 比較例1 |
|------------|----------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| 配合割合 | 基油Ⅰ *1 | 55 | 55 | 55 | 58 | 55 | 80 | 61 |
| | 基油Ⅱ *2 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 0 | 25 |
| | 増ちょう剤 *3 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| | 分散剤 *4 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | テレフタル酸 | 4 | 4 | 4 | 2 | 4 | 4 | 0 |
| | 水酸化リチウム | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 0 |
| 重量% | 酸化防止剤 *5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 酸化防止剤 *6 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| ちょう度 | | 290 | 305 | 327 | 274 | 300 | 338 | 339 |
| 滴点 ℃ | | 310以上 | 310以上 | 310以上 | 263 | 310以上 | 310以上 | 206 |
| 酸化寿命 時間 | | 80 | 86 | 85 | 78 | 83 | 86 | 10 |
| ベアリング寿命 時間 | | 1500 | 1500 | 1500 | 1000 | 1500 | 1500 | 350 |

各実施例での使用物質

*1：パラフィン系鉱油（40℃動粘度：100cst、%C_A：0.1%、硫黄分：3ppm）。

*2：パラフィン系鉱油（40℃動粘度：380cst、%C_A：0.1%、硫黄分：3ppm）。

*3：12-ヒドロキシステアリン酸リチウム。

*4：Baスルフォネート。但し、実施例2は、Caスルフォネート、実施例3は、Naスルフォネート。

*5：ジノニルジフェニルアミン。但し、実施例5は、フェニル α -ナフチルアミン。

*6：ニッケルジブチルジチオカルバメート

【0025】

【発明の効果】実施例と比較例、参考例から理解されるように、本発明のグリース組成物は、滴点が高く、しか※

* (4) ベアリング寿命試験 (ASTM D 1741) 6306軸受を用いて規定荷重（スラスト：251bs）、125℃、20時間運転／4時間停止サイクル、3500rpmで運転したとき、焼きについて運転不能となる時間数を測定した。

【0023】【実施例1～6】反応槽に、第1表に示す配合割合で基油、増ちょう剤、分散剤を投入し、90℃まで攪拌しながら加熱し、次いで第1表に示す配合割合でテレフタル酸と水酸化リチウム・1水塩を投入して、190℃で処理したのち第1表に示す酸化防止剤を投入し、グリース組成物を得た。各々について上記試験を行った。結果を第1表に示す。

【比較例1】テレフタル酸リチウムを配合しない場合について、第1表に記載したように配合し、実施例1と同様に試験を行った。結果を第1表に示す。

【0024】

【表1】

40※も酸化寿命が長く、ベアリング寿命が長く潤滑特性が長期間維持される。このため軸受け用、汎用モーターグリース等として好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C10M 129:10

129:52)

C10N 10:02

識別記号

FI

(6)

特開平 1 1 - 2 4 1 0 8 7

20:00

30:06

30:10

40:02

50:10

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年11月4日(2005.11.4)

【公開番号】特開平11-241087

【公開日】平成11年9月7日(1999.9.7)

【出願番号】特願平10-362212

【国際特許分類第7版】

C 1 0 M 169/06

//(C 1 0 M 169/06

C 1 0 M 117:00

C 1 0 M 135:18

C 1 0 M 133:04

C 1 0 M 129:10

C 1 0 M 129:52)

C 1 0 N 10:02

C 1 0 N 20:00

C 1 0 N 30:06

C 1 0 N 30:10

C 1 0 N 40:02

C 1 0 N 50:10

【F I】

C 1 0 M 169/06

C 1 0 M 169/06

C 1 0 M 117:00

C 1 0 M 135:18

C 1 0 M 133:04

C 1 0 M 129:10

C 1 0 M 129:52

C 1 0 N 10:02

C 1 0 N 20:00 A

C 1 0 N 30:06

C 1 0 N 30:10

C 1 0 N 40:02

C 1 0 N 50:10

【手続補正書】

【提出日】平成17年9月12日(2005.9.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項4】前記基油に含まれる硫黄分が20ppm以下である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のグリース組成物。